

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-36211

(P2005-36211A)

(43) 公開日 平成17年2月10日 (2005. 2. 10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 L 77/00	C O 8 L 77/00	4 J 0 0 2
C O 8 G 85/00	C O 8 G 85/00	4 J 0 3 1
C O 8 K 3/22	C O 8 K 3/22	
C O 8 K 3/26	C O 8 K 3/26	
C O 8 L 75/02	C O 8 L 75/02	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号	特願2004-187927 (P2004-187927)	(71) 出願人 000002886
(22) 出願日	平成16年6月25日 (2004. 6. 25)	大日本インキ化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-180968 (P2003-180968)	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(32) 優先日	平成15年6月25日 (2003. 6. 25)	100088764
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	弁理士 高橋 勝利
		(72) 発明者 中嶋 道也
		千葉県千葉市若葉区原町778-2-303
		(72) 発明者 出村 智
		千葉県佐倉市染井野5-47-1
		(72) 発明者 海老根 俊裕
		千葉県市川市東菅野2-15-22
		Fターム (参考) 4J002 CK011 CK021 CL001 DE096 DE106
		DE146 DE186 DL006 FD016 FD116
		FD126
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機無機複合体およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 有機材料と各種金属化合物が持つ機能とを兼備した有機無機複合体の提供及び該有機無機複合体の製造方法の提供。

【解決手段】 ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマーと、

該有機ポリマーのマトリックス中に微分散された、周期表第3～第12族の遷移金属元素又は周期表第13～16族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子と

を含む有機無機複合体であって、前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が1  $\mu$  m以下であり、前記複合体100質量%中の無機化合物微粒子の含有率が20～80質量%である有機無機複合体。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマーと、  
該有機ポリマーのマトリックス中に微分散された、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子と、  
を含む有機無機複合体であって、前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下であり、前記複合体 100 質量 % 中の無機化合物微粒子の含有率が 20 ～ 80 質量 % であることを特徴とする有機無機複合体。

10

## 【請求項 2】

前記周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素が、アルミニウム、ジルコニウム、亜鉛、スズおよびチタンである請求項 1 に記載の有機無機複合体。

## 【請求項 3】

前記無機化合物が金属酸化物である請求項 1 に記載の有機無機複合体。

## 【請求項 4】

前記金属酸化物が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化スズおよび酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物である請求項 1 に記載の有機無機複合体。

20

## 【請求項 5】

前記有機無機複合体が、繊維径が  $20 \mu\text{m}$  以下でアスペクト比が 10 以上のバルブ形状を有する請求項 1 に記載の有機無機複合体。

## 【請求項 6】

前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が  $100 \text{nm}$  以下である請求項 1 に記載の有機無機複合体。

## 【請求項 7】

前記有機無機複合体が、更に、シリカを含有する請求項 1 に記載の有機無機複合体。

## 【請求項 8】

ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、  
少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B) とを混合攪拌し、反応させることを特徴とする請求項 1 に記載の有機無機複合体の製造方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、無機化合物を含有する有機無機複合体及びその製造方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

有機ポリマーが持つ加工性、柔軟性等の特性と、無機化合物が持つ耐熱性、耐摩耗性等、表面硬度等の特性を付与することを目的としてシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機微粒子を有機ポリマー内に複合化することは広く検討されている。この方法によって複合化の効果を十分に発揮するためには、粒径が極力小さい無機微粒子を、高い充填率で複合化することが好ましい。無機微粒子の粒径が小さくなると、無機微粒子の重量当たりの表面積が大きくなり有機材料と無機微粒子との界面領域が広がることで高い補強効果が期待できる (面積効果)。また、無機微粒子の充填率が高くなると、当然複合化の効果が大きくなる (体積効果)。しかしながら、粒径の小さい無機粒子を高い充填率で

50

有機ポリマーに複合化しようとする、無機粒子の有機ポリマー内での分散性が悪くなり、凝集性が増大し目的とする諸特性を得られなくなるという問題があった。

【 0 0 0 3 】

また、無機粒子は有機ポリマーとは表面特性、比重、熱不溶性、薬品不溶性の点で本質的に異なるため、無機粒子を均一に高い充填率で微分散状態にすることは極めて困難である。加えて、ナノメートルオーダーの無機微粒子は通常高価な上、飛散等の恐れがあり取り扱い性が悪い。また、エクストリュージョン等の大型分散器を用いて無機微粒子を有機マトリクスに強制的に混合しようとしても、多量の熱エネルギーを必要とする（例えば特許文献 1 参照）。特許文献 1 の実施例 1 では 2 0 0 ℃での溶融混練処理を行なっている。

【 0 0 0 4 】

一方で、金属アルコキシドを加水分解重縮合反応させて金属酸化物とする、いわゆるゾル-ゲル法を利用し、有機ポリマーにナノメートルオーダーの金属酸化物を複合化する方法も広く検討されている（例えば、特許文献 2 及び 3 参照）。この方法では、有機ポリマー中への金属化合物の均一な微分散が容易である上、常温～1 5 0 ℃程度の比較的低い温度で重縮合反応が生じるためにエネルギー的にも有利である。しかしながら、加水分解、及び重縮合の反応にそれぞれ長時間を要するため製造効率が極めて低い問題点がある。特許文献 2 の実施例 1 では加水分解のために室温で 4 8 時間攪拌処理した後、重縮合に 1 0 0 ℃付近で 2 1 時間を要している。また、特許文献 3 でも同様にそれぞれの反応に室温下で 1 日の後、更に 8 0 ℃下で 1 日を要している。

【 0 0 0 5 】

また、ゾル-ゲル法で有機無機複合体を得るためにはゾル-ゲル反応を起こし得る金属アルコキシドが必須である。そのため、アルコキシドを形成しない金属種では複合化自体が不可能である。また、金属アルコキシド類は一般的に高価な材料であるため、複合体の高価格化は免れない。

【 0 0 0 6 】

また、ポリアミドとガラスとの複合体の製造方法が知られている（例えば、特許文献 4 参照）。特許文献 4 に記載の発明は水、水ガラス、ジアミンモノマーを含む水溶液相（A）と、有機溶媒、アシル化したジカルボン酸モノマーを含む有機溶液相（B）とを接触させ、両溶液相の界面にてモノマーの重縮合反応を行わせることにより、ガラスとポリアミドとの複合体を、安価な水ガラスを用いて容易に製造することができる。しかしながら、該発明により無機組成としてポリアミドに導入できるのはガラスのみのため、複合体に付与できる機能は、熱的、機械的な安定性にとどまっており、それ以外の機能は付与することができなかった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 6 - 2 7 9 6 1 5 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 1 5 7 7 3 5 号公報

【特許文献 3】特開平 8 - 3 1 9 3 6 2 号公報

【特許文献 4】特開平 1 0 - 1 7 6 1 0 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明が解決しようとする課題は、有機ポリマー中に無機化合物の粒子が高い含有率で均一に微分散した有機ポリマーと無機化合物との有機無機複合体を提供することにある。また、該有機無機複合体の容易な製造方法を提供することにある。

【発明を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液（A）と、少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第 3 ～ 第 1 2 族の遷移金属元素又は周期表

10

20

30

40

50

第 13 ～ 16 族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物とジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B) とを混合攪拌し、反応させることにより、有機ポリマーと様々な種類の金属化合物との複合体 (以下、有機無機複合体と言う。) を常温、常圧下での 1 ステップの迅速な反応により簡便に製造でき、この有機無機複合体は、有機ポリマー中にナノメートルサイズの無機化合物が高い含有率で均一に微分散していることを見出して本発明を完成するに至った。

#### 【 0010 】

すなわち本発明は、ポリアミド、ポリウレタンおよびポリ尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機ポリマーと、該有機ポリマーのマトリックス中に微分散された、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子とを含む有機無機複合体であって、前記無機化合物の微粒子の平均粒子径が  $1 \mu\text{m}$  以下であり、前記複合体 100 質量 % 中の無機化合物微粒子の含有率が 20 ～ 80 質量 % である有機無機複合体を提供する。

10

#### 【 0011 】

本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーマトリックス中に無機化合物がナノメートルオーダーで微分散している。また、無機化合物の含有量も多い。そのため有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能 (例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、温度変化や吸湿に対する寸法安定性等) とを兼備した有機無機複合体である。

20

#### 【 0012 】

また、本発明は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B) とを混合攪拌し、反応させる有機無機複合体の製造方法を提供する。

30

#### 【 発明の効果 】

#### 【 0013 】

有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能とを兼備している有機無機複合体を提供することができる。

#### 【 発明を実施するための最良の形態 】

#### 【 0014 】

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の有機無機複合体は、ジカルボン酸ハロゲン化物、ジクロロホーメート化合物およびホスゲン系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有機溶媒に溶解した有機溶液 (A) と、少なくとも一種のアルカリ金属元素と、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素との金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物 (以下、金属化合物 (1) と言う。) と、ジアミンとを含有する塩基性の水溶液 (B) とを接触させ、重縮合反応を行うことにより得ることができる。

40

#### 【 0015 】

この製造方法では、常温、常圧下での 10 秒 ～ 数分程度の攪拌操作により、有機溶液 (A) 中のモノマーと水溶液 (B) 中のジアミンとが迅速に反応し有機ポリマーが収率よく得られる。その際、金属化合物 (1) 中のアルカリ金属が、重合の際に発生するハロゲン化水素の除去剤として作用することで有機ポリマーの重合反応を促進すると同時に、金属化

50

合物（１）中のアルカリ金属元素以外の金属元素を有する金属化合物（以下、金属化合物（２）と言う。）が固体へと転化する。その際、有機ポリマーの重合反応と金属化合物（２）の固体への転化とは、どちらか一方のみが生じることはなく平行して起こるため、金属化合物微粒子が有機ポリマーに微分散した有機無機複合体が得られる。

#### 【 0 0 1 6 】

（有機溶液（Ａ）に用いる有機溶媒）

有機溶液（Ａ）に用いる有機溶媒として水に対して非相溶の有機溶剤を用いた場合、生じる重縮合反応は有機溶液（Ａ）と水溶液（Ｂ）の界面のみで生じる界面重縮合反応となる。この場合は得られる有機ポリマーの分子量を容易に高くすることができるため、繊維形状の複合体が得られやすい。また、有機溶液（Ａ）と水溶液（Ｂ）の界面で生じた複合  
10  
体膜を引き上げつつ紡糸することで、強度の高い長繊維を得ることもできる。  
一方、有機溶媒として水に対して相溶する有機溶剤を用いた場合には、有機溶媒と水とが乳化した状態で重合が生じるため、粉体形状の複合体が容易に得られる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明での有機溶液（Ａ）に用いる有機溶媒としては上記の有機溶液（Ａ）中の各種モノマーやジアミンとは反応せず、有機溶液（Ａ）中の各種モノマーを溶解させるものであれば特に制限なく用いることができる。このうち水と非相溶の有機溶媒としてはトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素類を挙げる  
20  
ことができる。

また、水と相溶する有機溶媒としては、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類などを代表的な例として挙げる  
30  
ことができる。

#### 【 0 0 1 8 】

（ジカルボン酸ハロゲン化物）

本発明での有機溶液（Ａ）に用いるジカルボン酸ハロゲン化物としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、およびイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基などで置換した芳香族ジカルボン酸の酸ハロゲン化物などが例として挙げられる。これらは単独で、または２種以上を組み  
30  
合わせて使用することができる。なかでも、アジボイルクロライド、アゼラオイルクロライド、セバシルクロライド等の脂肪族のジカルボン酸の酸ハロゲン化物を使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ、該複合体を不織布等へ加工することもできる。

#### 【 0 0 1 9 】

（ジクロロホーメート化合物）

本発明での有機溶液（Ａ）に用いるジクロロホーメート化合物としては、１，２-エタ  
ンジオール、１，３-プロパンジオール、１，４-ブタンジオール、１，６-ヘキサ  
ンジオール、１，８-オクタンジオール等の脂肪族ジオール類や、１個または２個以上の芳香  
環に水酸基を２個持つレゾルシン（１，３-ジヒドロキシベンゼン）、ヒドロキノン（１  
，４-ジヒドロキシベンゼン）、１，６-ジヒドロキシナフタレン、２，２'-ビフェ  
ノール、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡ、テトラメチルビフェノール等の２価フェ  
ノール類の水酸基を全てホスゲン化処理によりクロロホーメート化したものを挙げるこ  
40  
とができる。これらは単独で、または２種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【 0 0 2 0 】

（ホスゲン系化合物）

本発明での有機溶液（Ａ）に用いるホスゲン系化合物としてはホスゲン、ジホスゲンお  
よびトリホスゲンを挙げる  
50  
ことができる。これらは単独で、または兩種を組み合わせ使用

#### 【 0 0 2 1 】

本発明では有機溶液（Ａ）に用いるモノマーを選択することにより、有機無機複合体の

マトリックス有機ポリマーを変えることができる。モノマーとしてジカルボン酸ハロゲン化合物を用いた場合はポリアミドを、ジクロロホーメート化合物を用いた場合はポリウレタンを、ホスゲン系化合物を用いた場合にはポリ尿素を、水溶液 ( B ) との反応によって得ることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

( ジアミン )

本発明での水溶液 ( B ) に用いるジアミンとしては、有機溶液 ( A ) 中の各モノマーと反応し、有機ポリマーを生成するものであれば特に制限なく用いることができ、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 8-ジアミノオクタンなどの脂肪族ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 3-ジアミノナフタレンなどの芳香族ジアミン、あるいはこれら芳香環の水素をハロゲン原子、ニトロ基、またはアルキル基などで置換した芳香族ジアミンなどが例として挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。なかでも、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミンを使用すると、繊維状の有機無機複合体を容易に得ることができ不織布等へも加工することができるため特に好ましい。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明での有機溶液 ( A ) 及び水溶液 ( B ) 中のモノマー濃度は、重合反応が十分に進行すれば特に制限されないが、各々のモノマー同士を良好に接触させる観点から、0. 0 1 ~ 3 モル / L の濃度範囲が好ましく、特に 0. 0 5 ~ 1 モル / L が好ましい。

#### 【 0 0 2 4 】

本発明の有機無機複合体はパルプ形状を有することができる。このパルプ形状は、繊維径が 2 0  $\mu$  m 以下であり、かつアスペクト比が 1 0 以上のパルプ形状であることが好ましい。

#### 【 0 0 2 5 】

本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーのマトリックス中に微分散する、周期表第 3 ~ 第 1 2 族の遷移金属元素又は周期表第 1 3 ~ 1 6 族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物の微粒子を有する。

#### 【 0 0 2 6 】

ここで言う遷移金属元素とは、銅や亜鉛を含めた周期表第 1 1 族及び第 1 2 族も含めた広義の意味での遷移金属元素を意味している。具体的には、本発明で言う周期表第 3 ~ 第 1 2 族の遷移金属元素とは、周期表の 2 1 S c ~ 3 0 Z n までと、3 9 Y ~ 4 8 C d までと、5 7 L a ~ 8 0 H g までと、8 9 A c 以上の金属元素を意味する。

また、周期表第 1 3 ~ 1 6 族の典型金属元素とは、周期表の 1 3 A l 、3 1 G a 、3 2 G e 、4 9 I n 、5 0 S n 、5 1 S b 、8 1 T l 、8 2 P b 、8 3 B i および 8 4 P o を意味する。

#### 【 0 0 2 7 】

本発明での水溶液 ( B ) に用いる、金属化合物 ( 1 ) としては、金属酸化物が最も好ましい。また、金属化合物 ( 1 ) の例としては一般式  $A_x M_y B_z$  として表すことができる化合物を挙げることができる。但し、A はアルカリ金属元素であり、M は周期表第 3 ~ 第 1 2 族の遷移金属元素又は周期表第 1 3 ~ 1 6 族の典型金属元素であり、B は O 、C O 3 及び O H からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、x 、y 、z は、A 、M と B の結合を可能とする数である。上記一般式  $A_x M_y B_z$  で表される化合物は、水に完全または一部溶解し塩基性を示すものが好ましい。また、金属化合物 ( 1 ) 中のアルカリ金属が、重合の際に発生する際のハロゲン化水素の除去剤として作用することにより除かれた金属化合物 ( 2 ) が水に殆どまたは全く溶解しない金属化合物 ( 1 ) が、より効率的に有機ポリマーに金属化合物を複合化することができるため好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

本発明で用いられる金属化合物 ( 1 ) の内、上記一般式中の B が O である化合物としては、亜鉛酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム、亜クロム酸ナトリウム、亜鉄酸ナトリウム ( ナトリウムフェライト )、モリブデン酸ナトリウム、スズ酸ナトリウム、タンタル酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム、バナジン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、ジルコン酸ナトリウム等のナトリウム複合酸化物や、亜鉛酸カリウム、アルミン酸カリウム、亜クロム酸カリウム、モリブデン酸カリウム、スズ酸カリウム、マンガン酸カリウム、タンタル酸カリウム、鉄酸カリウム、チタン酸カリウム、バナジン酸カリウム、タングステン酸カリウム、金酸カリウム、銀酸カリウム、ジルコン酸カリウム、アンチモン酸カリウム等のカリウム複合酸化物、アルミン酸リチウム、モリブデン酸リチウム、スズ酸リチウム、マンガン酸リチウム、タンタル酸リチウム、チタン酸リチウム、バナジン酸リチウム、タングステン酸リチウム、ジルコン酸リチウム等のリチウム複合酸化物のほかルビジウム複合酸化物、セシウム複合酸化物を好適に用いることができる。

10

## 【 0 0 2 9 】

上記一般式中の B が C O 3 と O H との双方の基を含む金属化合物 ( 1 ) としては、炭酸亜鉛カリウム、炭酸ニッケルカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸コバルトカリウム、および炭酸スズカリウム等を例示することができる。

## 【 0 0 3 0 】

これらの金属化合物 ( 1 ) は水に溶解させて用いるため、水和物であっても良い。また、これらは単独で、または 2 種以上を組み合わせる使用することができる。

20

## 【 0 0 3 1 】

本発明での水溶液 ( B ) には水ガラスが含まれてもよい。水ガラスを共存させた状態で重合反応を行わせることで、有機ポリマーと金属化合物とシリカとからなる複合体を得ることができる。使用する水ガラスとしては、J I S K 1 4 0 8 に記載された水ガラス 1 号、2 号、3 号などの  $A_2O \cdot n SiO_2$  の組成式で表され、A がアルカリ金属元素、n の平均値が 1 . 8 ~ 4 のものが挙げられる。水ガラス中に含まれるアルカリ金属もまた、金属化合物 ( 1 ) 中のアルカリ金属と同様に、重合の際に発生する酸の除去剤として作用することで、重合反応を促進する。

## 【 0 0 3 2 】

有機無機複合体中の金属化合物 ( 2 ) の粒子の含有率は、水溶液 ( B ) 中の金属化合物 ( 1 ) の濃度を調整することによって制御できる。本発明の有機無機複合体に含まれる金属化合物 ( 2 ) の粒子の含有率は有機無機複合体 ( A ) の全質量に対して 2 0 ~ 8 0 質量 % の範囲である。金属化合物 ( 2 ) の含有率が 2 0 質量 % 未満であると、金属化合物 ( 2 ) が有機無機複合体に与える金属化合物固有の機能が不十分である。8 0 質量 % を越えて多すぎると、有機無機複合体に与える有機ポリマーの機能が低下することにより、加工性に乏しくなったり、紙として用いる場合には抄紙物の強度が小さくなったりする弊害が現れる。

30

## 【 0 0 3 3 】

水溶液 ( B ) 中の金属化合物 ( 1 ) の濃度は、有機溶液 ( A ) 及び水溶液 ( B ) 中のモノマー濃度によってある程度は決定されるが、有機無機複合体の高収率を維持し、且つ重合時の過剰な発熱により生じうる有機溶液 ( A ) 中のモノマーと水との副反応を防止する理由から、1 ~ 5 0 0 g / L の範囲が好ましい。

40

## 【 0 0 3 4 】

金属化合物の含有率が少ない有機無機複合体を製造することを目的として、水溶液 ( B ) 中の金属化合物 ( 1 ) の濃度を低くした場合には、合成系内のアルカリ金属量が不足することに起因して、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を反応を進行させるのに十分に中和できなくなる場合がある。その場合には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムなどの酸受容体を水溶液 ( B ) に添加したり、上記酸受容体の溶液を合成系に後添加してもよい。

## 【 0 0 3 5 】

50

本発明では水溶液 (B) に用いる金属化合物 (1) が前記ジアミンより高い塩基性を有することが好ましい。より具体的には、水溶液 (B) 中の金属化合物 (1) が溶解することによる pH 値が、水溶液 (B) 中のジアミンが溶解することによる pH 値よりも高いことが好ましい。金属化合物 (1) 中のアルカリ金属は、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素を中和して重縮合反応を促進させる作用を有することはすでに述べたが、この時金属化合物 (1) が有する塩基性がジアミンが有する塩基性よりも低いと、重縮合反応時に生じるハロゲン化水素が金属化合物 (1) 中のアルカリ金属と反応せずにジアミンと反応する副反応が優先的に生じ、その結果ジアミンが消費され、ポリマーの収率が大きく低下してしまう恐れがある。加えて、この副反応が生じると金属化合物 (1) は該化合物中のアルカリ金属が除去されないため、金属化合物に転化せず、水溶液 (B) 中に溶解状態で残存し有機ポリマーとの複合化が生じなくなるため、金属化合物の収率も大幅に低下する。 10

【 0 0 3 6 】

金属化合物 (1) が持つ塩基性が低い場合は、これよりも更に塩基性が低いジアミンを選択することで、目的とする重合反応を収率よく行わせることができる。ジアミンが脂肪族の場合は、炭素数が少ないほど塩基性が低くなる傾向がある。またジアミンが芳香族の場合はいずれの化合物でも一般的に塩基性が低いいため好適に用いることができる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明では有機溶液 (A) と水溶液 (B) とを良好に接触させることを目的として公知慣用の界面活性剤を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

本発明での有機無機複合体の製造装置は、有機溶液 (A) と水溶液 (B) とを良好に接触反応させることができる製造装置であればとくに限定されず連続式、バッチ式のいずれの方式でも可能である。連続式の具体的な装置としては大平洋機工株式会社製「ファインフローミル F M - 1 5 型」、同社製「スパイラルピンミキサ S P M - 1 5 型」、あるいは、インダク・マシネンバウ・ゲーエムベー (INDAG Maschinenbau GmbH) 社製「ダイナミックミキサ D L M / S 2 1 5 型」などが挙げられる。バッチ式の場合は有機溶液と水溶液の接触を良好に行わせる必要があるのでプロペラ状翼、マックスブレンド翼やファウドラ翼等を持つような汎用の攪拌装置を用いることができる。 20

【 0 0 3 9 】

有機溶液 (A) 中の成分に脂肪族ジカルボン酸ハロゲン化物を、水溶液 (B) 中の成分に脂肪族ジアミンを用いた場合には、重合操作の際に強固なゲル状物が生成する場合がある。その場合にはゲルを破砕し反応を進行させるために高い剪断力を持つミキサーを用いることが好ましく、例としてはオスタライザー (OSTERIZER) 社製ブレンダーなどが挙げられる。 30

【 0 0 4 0 】

有機溶液 (A) と水溶液 (B) とを重縮合反応させる温度は、例えば  $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$  の常温付近の温度範囲で十分に反応が進行する。加圧、減圧も一切必要としない。また、重合反応は用いるモノマーや反応装置にもよるが通常 10 分程度の短時間で完結する。

【 0 0 4 1 】

本発明の有機無機複合体には無機化合物として、周期表第 3 ～ 第 12 族の遷移金属元素又は周期表第 13 ～ 16 族の典型金属元素の金属酸化物、金属水酸化物および金属炭酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一種の無機化合物が含まれる。この無機化合物としては、金属酸化物が好ましい。金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化モリブデンおよび酸化タングステンなどが挙げられる。この中でも、微粒子の平均粒子径が小さく、微分散性が良好であるため、酸化アルミニウムが好ましい。 40

一方、本発明の有機無機複合体の有機ポリマーは合成の際に有機溶液に用いるモノマーの選択により、ポリアミド、ポリウレタンまたはポリ尿素となる。有機ポリマー中の無機化合物の分散形状は、無機化合物である金属化合物 (2) と有機ポリマーとの組み合わせによって異なる。この組み合わせのなかでは、特にポリアミドの有機ポリマーマトリックス 50



に酸化アルミニウムの微粒子が微分散した有機無機複合体が好ましい態様として挙げられる。

【 0 0 4 2 】

分散形状の測定は下記の測定法で行う。まず、有機無機複合体を  $170^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{MPa}/\text{cm}^2$  の条件で2時間熱プレスを行い、厚さ約  $1\text{mm}$  の有機無機複合体からなる薄片を得る。次にこれをマイクロトームを用いて厚さ  $75\text{nm}$  の超薄切片とする。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「JEM-200CX」にて  $100000$  倍の倍率で観察する。本発明実施例の無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。 $100$  個の無機化合物の微粒子の粒子径を測定し、その平均値を無機化合物の平均粒子径とした。

10

【 0 0 4 3 】

(酸化アルミニウム／ポリアミド)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリアミドの場合は、厚さ約  $1\text{nm}$ 、平面長さ約  $20\text{nm}$  の板状の酸化アルミニウム微粒子が、粒子同士が平面方向に連結したいわゆる二次元ネットワーク構造をとって、ポリアミドマトリクス中に分散しているのが観察された。

【 0 0 4 4 】

(酸化スズ／ポリアミド)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリアミドの場合は、直径が約  $100 \sim 1000\text{nm}$  の球状の酸化スズ微粒子が各々独立した状態でポリアミドマトリクス中に分散しているのが観察された。

20

【 0 0 4 5 】

(酸化アルミニウム／ポリ尿素)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリ尿素の場合は、直径が約  $10\text{nm}$  の球状の酸化アルミニウム微粒子が粒子同士があらゆる方向に連結した、いわゆる三次元ネットワーク次元ネットワーク構造をとって、ポリ尿素マトリクス中に分散しているのが観察された。

【 0 0 4 6 】

(酸化スズ／ポリ尿素)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリ尿素の場合は、直径が約  $100 \sim 1000\text{nm}$  の球状の金属酸化物微粒子が各々独立した状態でポリ尿素マトリクス中に分散しているのが観察された。

30

【 0 0 4 7 】

(酸化アルミニウム／ポリウレタン)

無機化合物が酸化アルミニウムであり、有機ポリマーが脂肪族ポリウレタンの場合は、直径が約  $10\text{nm}$  の球状の酸化アルミニウム微粒子の粒子同士があらゆる方向に連結した、いわゆる三次元ネットワーク構造をとって、ポリウレタンマトリクス中に分散しているのが観察された。

【 0 0 4 8 】

(酸化スズ／ポリウレタン)

無機化合物が酸化スズであり、有機ポリマーが脂肪族ポリウレタンの場合は、直径が約  $100 \sim 1000\text{nm}$  の球状の金属酸化物微粒子が各々独立した状態でポリウレタンマトリクス中に分散しているのが観察された。

40

【 0 0 4 9 】

(平均粒子径)

本発明の有機無機複合体中の無機化合物の微粒子の平均粒子径は、 $500\text{nm}$  以下が好ましく、 $150\text{nm}$  以下がより好ましく、更に  $100\text{nm}$  以下であることが複合化の効果がより得られるため好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 5 0 】

50

以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。特に断らない限り、「部」は「質量部」を表す。

( 実施例 1 ) ( 酸化アルミニウム ( アルミナ ) / ポリアミド複合体 )

イオン交換水 81. 1 部に 1, 6-ジアミノヘキサン 1. 58 部、アルミン酸ナトリウム・ $n$ 水和物 ( $\text{NaAlO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{Na}_3\text{AlO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の共容物、 $\text{Al}/\text{NaOH} = 0. 8$ ) 2. 96 部を入れ、室温で 15 分間攪拌し、均質透明な水溶液 ( B ) を得た。室温下でこの水溶液をオスタライザー社製ブレンダー瓶中に仕込み、毎分 1000 回転で攪拌しながら、アジポイルクロライド 2. 49 部をトルエン 44. 4 部に溶解させた有機溶液 ( A ) を 20 秒かけて滴下した。生成したゲル状物をスパチュラで砕き、さらに毎分 1000 回転で 40 秒間攪拌した。この操作で得られたバルブ状の生成物が分散した液を、直径 90 mm のスッチェを用い目開き  $4 \mu\text{m}$  のろ紙上で減圧濾過した。スッチェ上の生成物をメタノール 100 部に分散させ、スターラーで 30 分間攪拌し減圧濾過することで洗浄処理を行った。引き続き同様な洗浄操作を蒸留水 100 部を用いて行い、白色の有機無機複合体ウェットケーキを得た。

【 0051 】

得られた有機無機複合体を、蒸留水に 0. 2 g / d L の濃度に分散させた分散液 200 g を直径 55 mm のスッチェを用い目開き  $4 \mu\text{m}$  のろ紙上で減圧濾過した。得られたケーキを 170℃、5 MPa /  $\text{cm}^2$  の条件で 2 分間熟プレスを行い不織布を作成した。

【 0052 】

( 実施例 2 ) ( 酸化スズ / ポリアミド複合体 )

水溶液 ( B ) としてイオン交換水 81. 8 部に 1, 4-ジアミノブタン 1. 20 部、スズ酸ナトリウム・3水和物 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 3. 96 部を入れ 25℃ で 15 分間攪拌し、均質透明な水溶液を用意した。有機溶液 ( A ) としてセバコイルクロリド 3. 26 部をトルエン 44. 4 部に溶解させた有機溶液を用意した。これらの原料溶液を用いた以外は実施例 1 に記載した方法と同様にして、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例 1 に記載した方法と同様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

【 0053 】

( 実施例 3 ) ( 酸化ジルコニウム / ポリアミド複合体 )

水溶液 ( B ) としてイオン交換水 81. 1 部に 1, 6-ジアミノヘキサン 1. 58 部と炭酸ジルコニウムカリウム ( $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$ ) 3. 79 部を入れ攪拌して得られた均質溶液を用いた以外は、実施例 1 に記載した方法と同様にして、白色の有機無機複合体を得た。また、実施例 1 に記載した方法と同様の方法によって不織布を作成した。得られた不織布は柔軟性に富むものであった。

【 0054 】

( 比較例 1 ) ( 熔融混練法により作成した酸化アルミニウム / ポリアミド複合体 )

ポリマーとしてナイロン 66 ペレット 80. 0 部と平均粒子径 100 nm の酸化アルミニウム粉末 20. 0 部とを、ツバコー製小型 2 軸押し出し機 MP 2015 中で 270℃ で熔融混練することで、ペレット状の有機無機複合体を得た。混練操作に先立つ原料仕込み操作は、酸化アルミニウムの粒径が極めて小さいことによる粉体の飛散が生じやすく極めて困難であった。

【 0055 】

上記実施例 1 ~ 3 および比較例 1 で得られた有機無機複合体、および不織布について、下記の項目の測定、あるいは試験を行い、得られた結果を表 1 に示した。

【 0056 】

( 1 ) 無機化合物含有率 ( 灰分 ) の測定法

有機無機複合体に含まれる無機化合物の含有率の測定法は下記の通りである。

有機無機複合体を絶乾後に精秤 ( 複合体質量 ) し、これを空气中、700℃ で 3 時間焼成し有機ポリマー成分を完全に焼失させ、焼成後の質量を測定し灰分質量 (= 無機化合物質量) とした。下式により無機化合物含有率を算出した。

無機化合物含有率（質量％）＝（灰分質量／複合体質量）× 100

【 0057 】

（ 2 ）有機無機複合体中の金属化合物種の検証

実施例 1 ～ 3 の不織布を 3 c m 角に切り出し、これを開口部が直径 2 0 m m の測定用ホルダーにセットし測定用試料とした。該試料を理化学電気工業株式会社製蛍光 X 線分析装置「Z S X 1 0 0 e」を用いて全元素分析を行った。得られた全元素分析の結果を用い、測定用試料の試料データ（与えたデータは、試料形状：フィルム、化合物種：酸化物、補正成分：セルロース、実測した試料の面積当たりの質量値）を装置に与えることにより、F P 法（F u n d a m e n t a l P a r a m e t e r 法：試料の均一性、表面平滑性を仮定し装置内の定数を用いて補正を行い成分の定量を行う方法）にて該複合体中の元素存在割合を算出した。いずれの実施例で得られた試料でも目的とする金属化合物が大量に存在していることが示された。尚、本方法で測定した目的とする金属化合物の含有率は 0 . 5 質量％の誤差範囲内で（ 1 ）で得られた無機化合物含有率の算出結果と一致した。

10

【 0058 】

（ 3 ）アルカリ金属除去率の算出

また、（ 2 ）で測定した不織布中のアルカリ金属量と原料仕込み時のアルカリ金属含有率を用いて以下の式により算出した

アルカリ金属除去率（％）＝（ 1 − R ）× 100

R ＝不織布中アルカリ金属含有率（％）／仕込み時アルカリ金属含有率（％）

【 0059 】

（ 4 ）無機化合物の粒子径測定

有機無機複合体を 1 7 0 ℃、2 0 M P a / c m<sup>2</sup> の条件で 2 時間熱プレスを行い、厚さ約 1 m m の有機無機複合体からなる薄片を得た。これをマイクロトームを用いて厚さ 7 5 n m の超薄切片とした。得られた切片を日本電子社製透過型電子顕微鏡「J E M − 2 0 0 C X」にて 1 0 0 0 0 0 倍の倍率で観察した。無機化合物は暗色の像として、明るい有機ポリマーに微分散しているのが観察された。1 0 0 個の無機化合物粒子の粒径を測定し、その平均値を無機化合物平均粒径とした。図 1 には、実施例 1 で得られたアルミナ／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真を示した。

20

【 0060 】

（ 5 ）有機無機複合体の収率の算出

有機無機複合体の収率（％）を以下の式で算出した。但し、実際に生成した質量を有機無機複合体の全質量とした。

収率（％）＝〔生成有機無機複合体の全質量／（理論収率での金属化合物質量＋理論収率での有機ポリマー質量）〕× 100

30

【 0061 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
無機化合物	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S nO <sub>2</sub>	Z rO <sub>2</sub>	A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
無機化合物含有率（質量％）	4 1	5 2	4 3	1 8
アルカリ金属除去率（％）	9 9	9 8	9 9	—
無機化合物平均粒径（n m）	1 0	3 0 0	1 2 0	1 8 0 0
収率（％）	7 8	8 2	7 9	—

40

【 0062 】

50

表 1 で示された通り、比較例 1 では無機化合物として平均粒子径 100 nm の酸化アルミニウム粉末を使用したにもかかわらず、混練の工程で無機化合物の凝集が生じ、得られた有機無機複合体中の無機化合物（酸化アルミニウム）の微粒子の平均粒子径は、1800 nm（1.8  $\mu$ m）となり、ナノメートルオーダーの複合を行うことができなかった。

【 0063 】

一方、実施例 1 から 3 に示されたとおり、本発明によって得られた有機無機複合体では、金属化合物（1）を構成しているアルカリ金属がほぼ完全に除去された化合物として、有機ポリマー中に均一に複合されていることが明らかとなった。また、その無機化合物の微粒子の粒子サイズはナノメートルオーダーと微粒子状態な上、無機化合物の含有率も 40 質量%以上にすることができた。また上記の特徴を持つ有機無機複合体を、常温常圧下で 10

【 産業上の利用可能性 】

【 0064 】

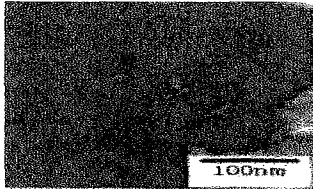
本発明の有機無機複合体は、有機ポリマーマトリクス中に無機化合物がナノメートルオーダーで微分散している。また、無機化合物の含有量も多い。そのため有機材料の有する成型性や柔軟性と、各種金属化合物が持つ機能（例えば、硬度、触媒能、絶縁性、半導体性、電子導電性、イオン導電性、高比表面積、高耐熱性、耐摩耗性、又は温度変化や吸湿に対する寸法安定性等）とを兼備した有機無機複合体である。従って、本発明の有機無機複合体は産業上極めて有用である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0065 】

【 図 1 】 実施例 1 で得られたアルミナ／ポリアミド複合体の透過型電子顕微鏡写真である

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C O 8 L 75/04

F I

C O 8 L 75/04

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4J031 CA06 CA37 CA63 CA67 CB05 CC06